Bullosid (Teilstruktur)

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

GERALD ROGER DUNCAN
aus Toronto (Kanada)

1962

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

Bullosid (Teilstruktur)

Teildruck der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

GERALD ROGER DUNCAN
aus Toronto (Kanada)

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1965

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. T. REICHSTEIN und Dr. H. ERLENMEYER.

Basel, den 23. Mai 1962

Prof. Dr. C. A. GROB
Prodekan

Herrn GERALD ROGER DUNCAN wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 23. Mai 1962 erlaubt, diesen Teildruck seiner am 23. Mai 1962 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

«*I. Die Glykoside der Wurzeln von* Pachycarpus concolor E. MEY.
II. Bullosid»

kann eingesehen oder entliehen werden:

1. im Institut für Organische Chemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen 48,
Fasciculus quartus, 1965

Bullosid (Teilstruktur)

Glykoside und Aglykone, 266. Mitteilung [1]

Aus den Wurzeln von *Pachycarpus distinctus* (N.E.Br.) Bullock isolierten Golab *et al.* [2] ein neues Cardenolidglykosid, das sie Bullosid nannten. Wegen der sehr geringen Menge konnte es nicht genauer untersucht werden. Immerhin wurde festgestellt, dass es einen 2-Desoxyzucker enthält und demnach schon unter milden Bedingungen hydrolysierbar ist. Nach der papierchromatographischen Prüfung war der Zucker mit Digitoxose identisch; das Genin zeigte in zwei Systemen eine ähnliche Laufstrecke wie Digitoxigenin, es waren aber kleine Unterschiede festzustellen, so dass die Verfasser annahmen, dass ein unbekanntes Genin vorliege.

Kürzlich wurden Wurzeln von *Pachycarpus concolor* E. Mey. analysiert [3], wobei wieder eine kleine Menge Bullosid (total 14,1 mg) isoliert werden konnte. Die Eigenschaften der reinen Kristalle entsprachen gut den früheren Angaben [2]. Wir geben hier die Resultate der teilweisen Strukturbestimmung. Wegen ungenügender Materialmenge ist eine völlige Abklärung nicht gelungen.

Eigenschaften der vier Digitoxigenin-D-digitoxoside sowie des Bullosids

	Stoff	Smp.	$[\alpha]_D$ [2]	$NaJO_4$-Benzidin [4]
I	Evatromonosid	181–186°	−14,6 Me [5]	+
	= Digitoxigenin-β-D-digitoxopyranosid	181–184° [6]	− 5,5 Me [7]	
II	Digitoxigenin-bis-digitoxosid	187–190° [6]	+ 9,2 Me [7]	+
III	Digitoxin = Digitoxigenin-tris-digitoxosid	255–256° [9]	+11,9 Me [10, 11]	+
IV	Digitoxigenin-α-D-digitoxopyranosid	251–255°	+85,1 Me [12]	+
V	Bullosid	220–223°	−10,7 Chf [2]	−
		218–220°	− 8,9 Chf [3]	
			− 7,5 Me [3]	

Bei der Wiederholung der milden sauren Hydrolyse mit etwas grösseren Mengen konnte einwandfrei gezeigt werden, dass Bullosid als Genin das bekannte Digitoxigenin enthält. Die Laufstrecken im Papierchromatogramm in drei Systemen waren genau gleich wie bei authentischem Material. Das Genin wurde auch in Kristallen isoliert und als 3-O-Acetylderivat charakterisiert, so dass ein Zweifel ausgeschlossen

[2]) Abkürzungen für Lösungsmittel usw. vgl. Einleitung zu Exper. Teil.

[3]) Exper. Teil dieser Arbeit.

ist. Der Name Bullogenin [2] ist daher aus der Literatur zu streichen. – Weiter wurde bestätigt, dass der freigesetzte 2-Desoxyzucker in zwei Systemen dieselbe Laufstrecke zeigt wie Digitoxose. – Die bereits früher [2] daraus abgeleitete Annahme, dass es sich um Digitoxose handelt, hat sich trotzdem als Irrtum erwiesen. Bisher waren die vier folgenden Glykoside bekannt, die nur Digitoxigenin und Digitoxose enthalten (vgl. Tabelle). Sie sind alle von Bullosid verschieden und lassen sich auch im Papierchromatogramm (Fig. 1)[6]) sehr leicht von Bullosid (V) unterscheiden, während dieses im Dünnschichtchromatogramm (Fig. 2) ähnlich lief wie Digitoxigenin-bis-digitoxosid (II) und Digitoxin (III). Die vier Stoffe I, II, III und IV gaben, entsprechend ihrem pyranoiden Bau [6] [8] [18] mit $NaJO_4$-Benzidin [4] eine positive Reaktion[7]). Bullosid reagierte nicht; wir glaubten daher zunächst, es könnte das noch unbekannte Digitoxigenin-digitoxofuranosid vorliegen (das keine benachbarten HO-Gruppen enthält). Dagegen spricht, dass die Hydrolyse von Bullosid (V) praktisch gleich rasch verläuft

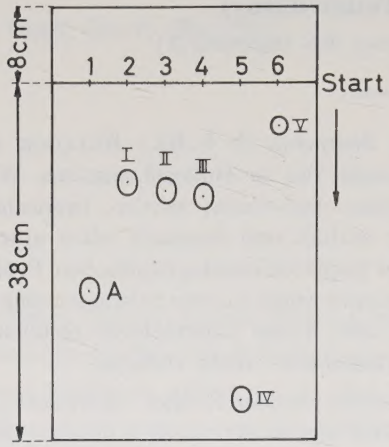


Fig. 1. *Papierchromatogramm*[2])

Be-Chf-(2:1)/Fmd., 3 Std., absteigend, nach früheren Angaben [13], Entwicklung mit KEDDE-Reagens [14]

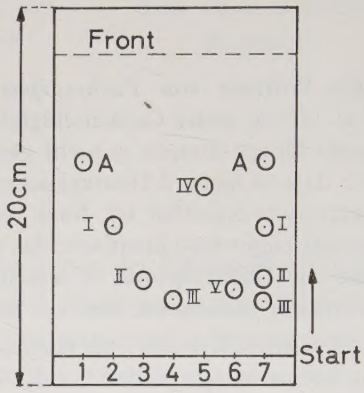


Fig. 2. *Dünnschichtchromatogramm*

Essigester, Silicagel-H (MERCK), aufsteigend, nach früheren Angaben [15]. Entwicklung mit *p*-Toluolsulfonsäure [16] und mit Tetranitrodiphenyl-KOH [17]

1 = 0,05 mg (Pchr) bzw. 0,01 mg (Dchr) Digitoxigenin (A)
2 = 0,05 mg (Pchr) bzw. 0,01 mg (Dchr) Evatromonosid [5] = Digitoxigenin-mono-digitoxosid (I) [6], Präp. F. KAISER[4])
3 = 0,05 mg (Pchr) bzw. 0,01 mg (Dchr) Digitoxigenin-bis-digitoxosid (II) [6] [4])
4 = ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, Digitoxin (III), Präp. F. HOFFMANN-LA ROCHE, Basel
5 = ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, Digitoxigenin-α-D-digitoxopyranosid (IV) [12] [5])
6 = ,, ,, ,, ,, ,, ,, ,, Bullosid (V)
7 = Gemisch von je 0,01 mg A, I, II und III

[4]) Wir danken Herrn Dr. F. KAISER auch hier bestens für eine Probe dieses Materials.
[5]) Wir danken Herrn Prof. Dr. W. W. ZORBACH bestens für dieses Präparat.
[6]) Weitere Systeme zur Differenzierung von A, I, II und III vgl. KAISER *et al.* [6].
[7]) Für III bereits von GISVOLD *et al.* [19] festgestellt; vgl. auch TSCHESCHE *et al.* [8].

wie die von I (vgl. Fig. 3). Aus dem Verlauf der partiellen Hydrolyse ist auch ersichtlich, dass sich in beiden Fällen als Spaltstücke nur *ein* Cardenolid (Digitoxigenin) und (bei Entwicklung mit Vanillin-Perchlorsäure [20] nur *ein* Zucker nachweisen liessen. Bei analoger Hydrolyse von III wurde neben A auch I und II erhalten [6].

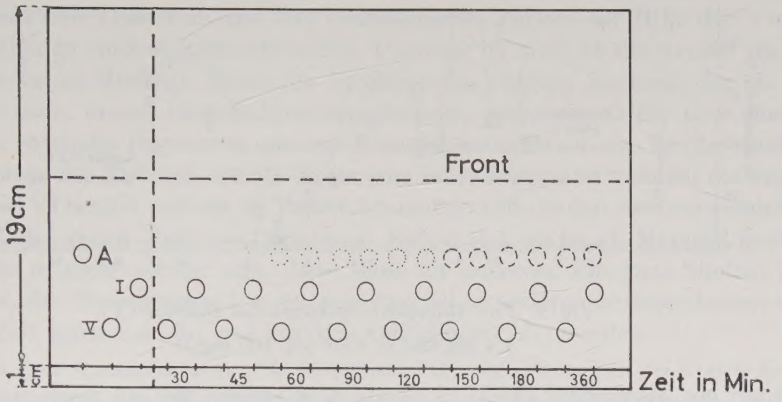


Fig. 3. *Dünnschichtchromatogramm, Silicagel G, Essigester*

Ausführung nach früheren Angaben [15], Entwicklung mit Tetranitrodiphenyl-KOH [17]. Kontrolle der Hydrolysegeschwindigkeit von Evatromonosid (I) und Bullosid (V) in 0,001N HCl in Me-W-(99:1) bei 20° nach den angegebenen Zeiten. A = 0,01 mg Digitoxigenin, V = 0,01 mg Bullosid, I = 0,01 mg Evatromonosid

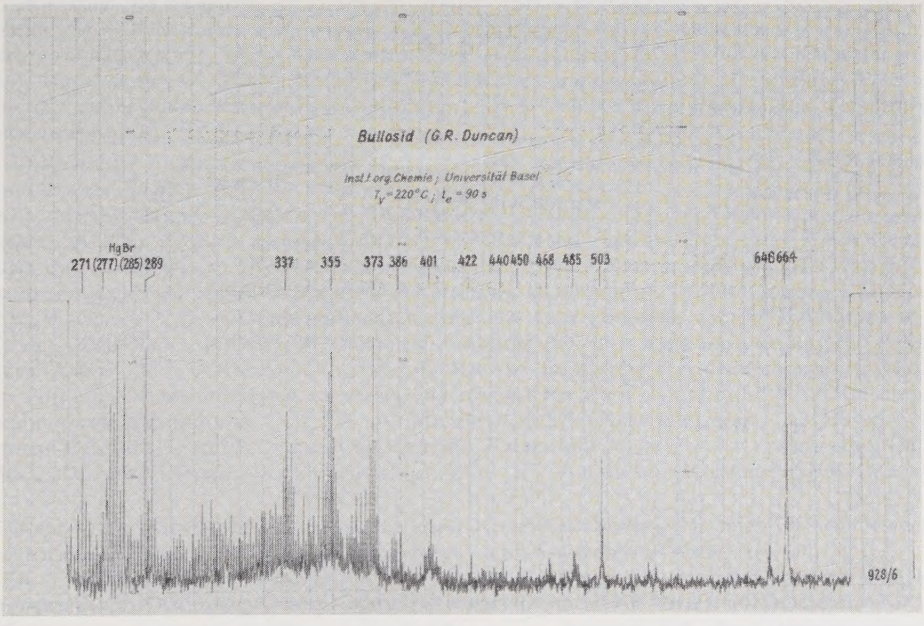


Fig. 4. *Massenspektrum von Bullosid* ($C_{36}H_{56}O_{11}$; $M = 664$),
aufgenommen unter Registrierung der Anionen nach früher beschriebener Methode [22]

Die Klärung der Widersprüche erbrachte das Massenspektrum (Fig. 4), das unter Bedingungen aufgenommen wurde, die in vergleichbaren Modellen ein deutliches Molekel-Ion gegeben hatten [21].

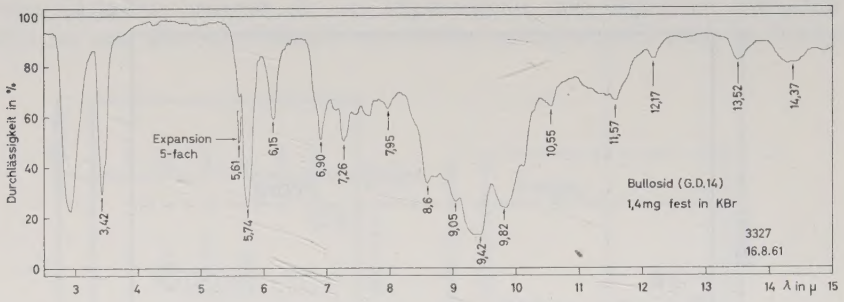
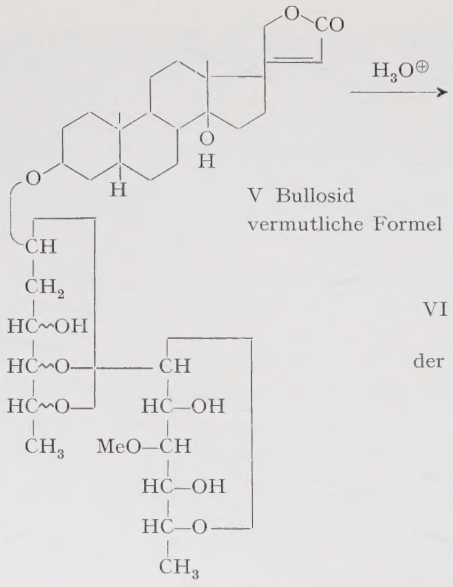
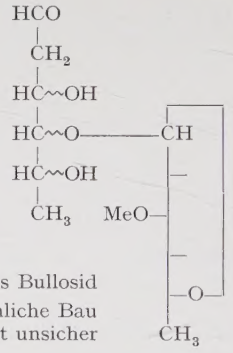


Fig. 5. *IR.-Absorptionsspektrum von Bullosid (V),*
1,4 mg fest in KBr (ca. 300 mg)[8])

Wie ersichtlich, ist zwar bei *m/e* 503 (entspr. I(504)–H) eine deutliche Spitze vorhanden; eine weitere sehr starke Spitze, die wir dem Molekel-Ion zuordnen, ist aber bei 664[9]) sichtbar. Das Resultat spricht stark dafür, dass Bullosid die Formel V ($C_{36}H_{56}O_{11} = 664{,}81$) besitzt, also entweder ein Thevetosido-digitoxosid oder ein raumisomeres Disaccharid-Derivat des Digitoxigenins darstellt.



V Bullosid
vermutliche Formel



VI Biose aus Bullosid
Der räumliche Bau
der Zucker ist unsicher

[8]) Aufgenommen von Herrn K. Liebl in einem Perkin-Elmer-Zweistrahl-IR.-Spektrophotometer, Modell 21, mit NaCl-Prisma.

[9]) Die Fehlergrenze der Apparatur ist nach brieflicher Mitteilung von Herrn Prof. M. v. Ardenne bei Molekulargewichten dieser Grössenordnung sicher kleiner als $\pm$ 0,5 Masseneinheit.

Nach diesem Resultat schien es angezeigt, den vermutlichen zweiten Zucker auch noch direkt nachzuweisen[10][11]). Dazu wurde eine Probe mit KILIANI-Mischung [24] energisch hydrolysiert, wobei Digitoxose völlig zerstört wird. Es wurde tatsächlich ein Zucker erhalten, der im Papierchromatogramm, im Dünnschichtchromatogramm sowie im Papierelektropherogramm[12]) gleich lief wie Thevetose. Nach KAUFMANN *et al.* [25] lassen sich Thevetose und ihre raumisomeren Zucker mit Hilfe der 3 verwendeten Methoden eindeutig unterscheiden. Unsicher ist noch ob die D- oder die L-Form der Thevetose vorliegt, sowie die Struktur des zweiten Zuckers, der ein 2-Desoxyzucker sein muss. Die analytischen Befunde sprechen dafür, dass dieser Desoxyzucker entweder Digitoxose oder ein Raumisomeres davon ist. Bei der milden sauren Hydrolyse des Bullosids dürfte daher eine Biose freigesetzt werden, die ungefähr die Formel VI besitzt und die im Papierchromatogramm in den zwei verwendeten Systemen zufällig gleich läuft wie Digitoxose. Sofern sich nochmals Material gewinnen lässt, sollte es nicht schwer sein, diese Biose zu isolieren. Ein ganz ähnlich gebauter Zucker, die Thevetosido-(1 → 4)-cymarose, ist in anderen Asclepiadaceen vor nicht langer Zeit gefunden [26] und kürzlich kristallisiert [27] worden.

Wir danken dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS für einen Beitrag an die Kosten dieser Arbeit. Ausserdem dankt der eine von uns (G. R. D.) der CANADIAN FOUNDATION FOR THE ADVANCEMENT OF PHARMACY für eine finanzielle Beihilfe. Herrn v. EUW danken wir für die Ausführung einiger Dünnschichtchromatogramme.

Experimenteller Teil

Alle Smp. sind auf dem KOFLER-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze in benützter Ausführungsform bis 200° ca. ± 2°, darüber ca. ± 3°.

Es werden die folgenden Abkürzungen benützt: Ae = Diäthyläther, An = Aceton, Alk = Äthanol, Be = Benzol, Bu = *n*-Butanol, Chf = Chloroform, Cy = Cyclohexan, Dchr = Dünnschichtchromatographie, Eg = Äthylacetat, Fmd = Formamid, Fr = Fraktion, iPr = Isopropanol, Me = Methanol, Mek = Methyl-äthyl-keton, ML = eingedampfte Mutterlauge, Pchr = Papierchromatographie, Thf = Tetrahydrofuran, To = Toluol, W = Wasser. Die Verhältniszahlen bedeuten überall Volumteile.

Bullosid aus *Pachycarpus concolor* (Präp. GD 14). Aus Me-Ae 14,1 mg farblose Rosetten, Smp. 218–220°; $[\alpha]_D^{24} = -8{,}9° \pm 3°$ ($c = 0{,}83$ in Chf), $[\alpha]_D^{25} = -7{,}5° \pm 5°$ ($c = 0{,}41$ in Me), vgl. Tabelle. Mischprobe mit authentischem Bullosid aus *P. distinctus* [2] ohne Depression. Die Laufstrecken im Pchr (System Be-Chf-(7:5)/Fmd und Chf/Fmd) und im Dchr (Eg) waren gleich, ebenso die Farbfolgen in 84-proz. H_2SO_4 sowie die IR.-Spektren in KBr (Fig. 5). Das UV.-Absorptionsspektrum in Alk zeigte ein symmetrisches Maximum bei 217 nm, $\log\varepsilon = 4{,}12$ (ber. auf $C_{36}H_{56}O_{11} + 3\ H_2O = 718{,}86$). Die Farbreaktionen zum Nachweis von Glykolgruppen mit $Pb(OAc)_4$ [28], $NaJO_4$-Benzidin [4], $NaJO_4$-*p*-Nitranilin [29] und $NaJO_4$-*p*-Anisidin [30] waren negativ. Die Stoffe I, II, III und IV gaben mit allen vier Reagentien eine deutlich positive Reaktion. $Pb(OAc)_4$ ist am wenigsten spezifisch und reagiert auch mit Cymarin, ist aber zur Unterscheidung von Bullosid von I, II, III und IV trotzdem brauchbar. Am besten bewährten sich Perjodat-Benzidin [4] und Perjodat-*p*-Anisidin [30]. Keine eindeutigen Resultate zeigten Perjodat-$KMnO_4$ [31] sowie Perjodat-Fuchsinschweflige Säure [28]. Von diesen gab Perjodat-$KMnO_4$ auch

---

[10]) Bisher hatte kein Grund vorgelegen, die letzte Reserve an Bullosid für einen solchen Versuch einzusetzen, da es ca. 2 mg Material benötigt, wenn das Resultat sicher sein soll.

[11]) Die FEIGL-Reaktion (Furforoltest) [23] hatte früher ein negatives Resultat ergeben, weil sie vermutlich mit zu wenig Material ausgeführt worden war. Diese Reaktion erlaubt den Nachweis von Hexosen und Pentosen in Glykosiden mit ca. 0,01 mg. Bei 6-Desoxyhexosen ist sie je nach Zucker bis zu 10mal weniger empfindlich.

[12]) Wir danken Herrn Dr. H. KAUFMANN für die Ausführung dieses Versuches.

bereits mit Cymarin (Aldehydgruppe) eine deutliche Reaktion. Trocknung zur Analyse (2mal je 3 Std. bei 80° und 0,02 Torr über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz) gab 6,6% Gewichtsverlust; für $C_{36}H_{56}O_{11}+3\,H_2O$ (718,86) ber. 7,1%.

$C_{36}H_{56}O_{11}$ (664,81) Ber. C 65,0 H 8,5% Gef. C 64,2 H 8,3%[13])

Die Bestimmung des Digitoxose-Gehalts mit Xanthydrol-Reagens nach KAISER *et al.* [6] (Messung bei 530 nm), ausgeführt mit 1 mg Substanz, gab in zwei Messungen 6,75 bzw. 9,7%; für $C_{36}H_{56}O_{11}+3\,H_2O$ (718,86) ber. 20.6%. Es gelang uns allerdings nicht, so gut reproduzierbare Werte wie KAISER *et al.* [6] zu erhalten, und bei Helveticosid (= Strophanthidin-digitoxosid, 534,63) erhielten wir auch nur 13,6% statt 27,7%. Es scheint aber, dass der Thevetosido-Rest die Farbbildung herabsetzt.

Präparative Hydrolyse. 34,7 mg Kristallmutterlaugen von Bullosid (nach Pchr einheitlich) wurden mit 0,05 N H_2SO_4 hydrolysiert [32]. Das rohe Genin (12,2 mg) zeigte im Pchr (Systeme Be/Fmd, Be-Chf-(7:5)/Fmd und Thf-Be-Cy-(1:3:6)/Fmd) zwei Flecke mit Laufstrecken wie Digitoxigenin und Anhydrodigitoxigenin[14]). Es wurde durch präparative Dchr an SiO_2 mit Chf + 7% iPr als Fliessmittel getrennt. Das Anhydrogenin (roh 3,3 mg, nach Pchr und Dchr identisch mit Anhydrodigitoxigenin[14])) wurde nicht weiter untersucht. Das rohe Digitoxigenin (8,9 mg) gab aus Me-Ae 6,3 mg farblose Nadeln, Smp. 234–244°. Nach Mischprobe, Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 und Pchr identisch mit authentischem Material.

6,2 mg krist. Genin vom Smp. 234–244° wurden mit 0,1 ml abs. Pyridin und 0,08 ml Acetanhydrid 48 Std. bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 7 mg neutrales Rohprodukt. Aus Ae 2 mg farblose Prismen, Smp. 209–221°. Nach Mischprobe, Farbreaktion mit 84-proz. H_2SO_4 und Pchr (Be-Cy-(1:1)/Fmd) identisch mit authentischem 3-O-Acetyl-digitoxigenin.

Der rohe Zucker (17,7 mg) zeigte im Pchr (Systeme To-Bu-(4:1)/W) und To-Mek-(1:1)/W) nur *einen* Fleck mit Laufstrecke wie Digitoxose.

Partielle Hydrolyse mit Kontrolle durch Dünnschichtchromatographie (vgl. Fig. 3). 0,5 mg Evatromonosid (I) und 0,5 mg Bullosid (V) wurden in je 0,050 ml 0,001 N HCl in Me-W-(99:1) gelöst und verschlossen bei 20° stehengelassen. Nach 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 Min., 6 Std. und 3 Tagen wurden Proben von 0,001 ml (enthaltend 0,01 mg Substanz) herausgenommen und zum Dchr verwendet. Resultat vgl. Fig. 3. Auch nach 14 Tagen war in beiden Ansätzen neben Digitoxigenin noch Ausgangsmaterial als einziges weiteres Cardenolid nachweisbar.

Energische saure Hydrolyse. 3,1 mg Bullosid aus Kristallmutterlaugen, aber papierchromatographisch einheitlich, wurden mit 0,3 ml Kiliani-Mischung nach Vorschrift [24] hydrolysiert. Danach wurde im Vakuum bei 0° über KOH im Exsiccator eindampfen gelassen. Die nach Ausschütteln mit Chloroform erhaltene wässerige Phase wurde auf die gleiche Art eindampfen gelassen. Der Rückstand zeigte im Papierchromatogramm (System To-Bu-(1:1)/W, Laufzeit 25 Std., Entwicklung mit Anilinhydrogenphtalat [33]) einen mit Thevetose (Laufstrecke 12,5 cm) genau gleich laufenden braunen Fleck. Auf der Dünnschichtplatte (Kieselgel G «MERCK», Laufmittel Eg-iPr-Me-(70:15:15), Laufzeit 60 Min., Entwicklung einmal mit Anilinhydrogenphtalat, ein weiteres Mal mit *p*-Toluolsulfonsäure) wurde ebenfalls nur *ein* Fleck erhalten, der genau wie Thevetose lief (Rf = 0,33). Auch bei der Papierelektrophorese [25][12]) (Papier WHATMAN Nr. 3; Borat-Puffer vom pH = 10,3; 1500 V; 65 mA; Dauer $4^1/_4$ Std. [25]) zeigte der Zucker die gleiche Laufstrecke wie Thevetose.

SUMMARY

Bulloside was found to be the glycoside of digitoxigenin with a disaccharide. The latter ist most probably either thevetosido-digitoxose, not yet known in pure state, or a stereoisomer of this biose.

[13]) Wir danken Herrn Dr. J. KIRSTEN, Uppsala, Schweden, für die Ausführung dieser Ultramikroanalyse (Einwaage 0,34 mg).

[14]) α-, β- und δ-Anhydro-digitoxigenin lassen sich in diesen Systemen nicht trennen.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] 265. Mitt.: Horst H. Jäger *et al.*, Helv. *48*, 202 (1965).
[2] T. Golab, Herb. Jäger & T. Reichstein, Helv. *43*, 2035 (1960).
[3] Diss. G. R. Duncan, Basel 1962, und spätere Publikation.
[4] J. A. Cifonelli & F. Smith, Analyt. Chemistry *26*, 1132 (1954); H. T. Gordon, W. Thornburg & L. N. Werum, *ibid. 28*, 849 (1956); D. F. Mowery, *ibid. 29*, 1560 (1957).
[5] R. Tschesche, S. Wirtz & G. Snatzke, Chem. Ber. *88*, 1619 (1955).
[6] F. Kaiser, E. Haack & H. Spingler, Liebigs Ann. Chem. *603*, 75 (1957).
[7] F. Kaiser, Privatmitteilung, zitiert nach Tschesche & Mitarb. [8].
[8] R. Tschesche, B. Niyomporn & H. Machleidt, Chem. Ber. *92*, 2258 (1959).
[9] A. Windaus & C. Freese, Ber. deutsch. chem. Ges. *58*, 2503 (1925).
[10] A. Stoll & J. Renz, Verh. naturforsch. Ges. Basel *67*, 392 (1956).
[11] A. Stoll & J. Renz, Helv. *35*, 1310 (1952); A. Stoll, W. Kreis & A. v. Wartburg, Helv. *37*, 1134 (1954).
[12] W. W. Zorbach & Th. A. Payne, J. Amer. chem. Soc. *82*, 4979 (1960).
[13] O. Schindler & T. Reichstein, Helv. *34*, 108 (1951); H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. *36*, 357 (1953).
[14] D. L. Kedde, Pharmac. Weekbl. *82*, 741 (1947); I. E. Bush & D. A. H. Taylor, Biochem. J. *52*, 643 (1952).
[15] G. R. Duncan, J. Chromatogr. *8*, 37 (1962); frühere Angaben daselbst.
[16] O. Schindler, Privatmitteilung.
[17] R. Mauli, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. *40*, 284 (1957).
[18] H. Lichti, M. Kuhn & A. v. Wartburg, Helv. *45*, 868 (1962).
[19] D. H. Gregg & O. Gisvold, J. Amer. pharmac. Assoc. *43*, 106 (1954); Chem. Abstr. *48*, 4775 (1954); R. M. Appel & O. Gisvold, J. Amer. pharmac. Assoc. *43*, 215 (1954); Chem. Abstr. *48*, 7260 (1954).
[20] A. P. MacLennan, H. M. Randall & D. W. Smith, Analyt. Chemistry *31*, 2020 (1959).
[21] M. v. Ardenne, R. Tümmler, Ek. Weiss & T. Reichstein, Helv. *47*, 1032 (1964).
[22] M. v. Ardenne, Tabellen zur Angew. Physik, Bd. I, S. 606, 611, 725 (VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962); M. v. Ardenne, K. Steinfelder, R. Tümmler & K. Schreiber, Experientia *19*, 178 (1963); M. v. Ardenne, Die Technik, *19*, 673 (1964), und weitere Literatur daselbst.
[23] F. Feigl, Spot Tests in Organic Analysis, 6th ed., p. 426 (Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1960).
[24] P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein, Helv. *34*, 1740 (1951), bes. S. 1750.
[25] H. Kaufmann, P. Mühlradt & T. Reichstein, Helv. *48*, (1965), in Vorbereitung.
[26] E. Abisch, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. *42*, 1014 (1959).
[27] K. A. Jaeggi, Diss. Basel 1963 und spätere Publikation.
[28] J. G. Buchanan, C. A. Dekker & A. G. Long, J. chem. Soc. *1950*, 3162.
[29] M. Frèrejacque & M. Durgeat, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. *236*, 410 (1953).
[30] P. D. Bragg & L. Hough, J. chem. Soc. *1958*, 4050.
[31] R. U. Lemieux & H. F. Bauer, Analyt. Chemistry *26*, 920 (1954).
[32] S. Rangaswami & T. Reichstein, Helv. *32*, 939 (1949).
[33] M. T. Krauss, Herb. Jäger, O. Schindler & T. Reichstein, J. Chromatogr. *3*, 63 (1960.)

Curriculum vitae

Name: Gerald Roger Duncan.

Geboren: 22. Februar 1934 in Windsor (Ontario), Kanada.

Eltern: Ernest Charles Wright und Mabel Gladys Wright, geb. Vollans; wohnhaft in Windsor (Ontario), Kanada.

Schulen: Primarschule 1940–1947 in Windsor (Ontario), Kanada;
Gymnasium 1947–1952 in Windsor.

Studium: 1953–1957 an der Universität Toronto B. Sc. Phm., Hauptfach Pharmazie; 1957–1959 an der Universität Toronto M. Sc. Phm., Hauptfach pharmazeutische Chemie.
Immatrikulation an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel, Hauptfach Chemie, Wintersemester 1959–1960. Vorexamen in organischer Chemie 1960, Nebenfachexamen in physikalischer Chemie 1962. Dissertation 1960 bis 1962 bei Herrn Prof. Dr. T. Reichstein unter Assistenz von Herrn Dr. Ekkehard Weiss am Institut für Organische Chemie, Basel.

Bei den folgenden Herren Professoren und Dozenten besuchte ich in Basel Vorlesungen und Praktika: M. Brenner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, C. A. Grob, W. Kuhn, H. Labhart, T. Reichstein, O. Schindler und Ch. Tamm.

Allen diesen Herren danke ich herzlich für das mir dabei übermittelte Wissen.